

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DAS CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EFEITO DOS LIGANTES NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE CLUSTER DE  
AU13

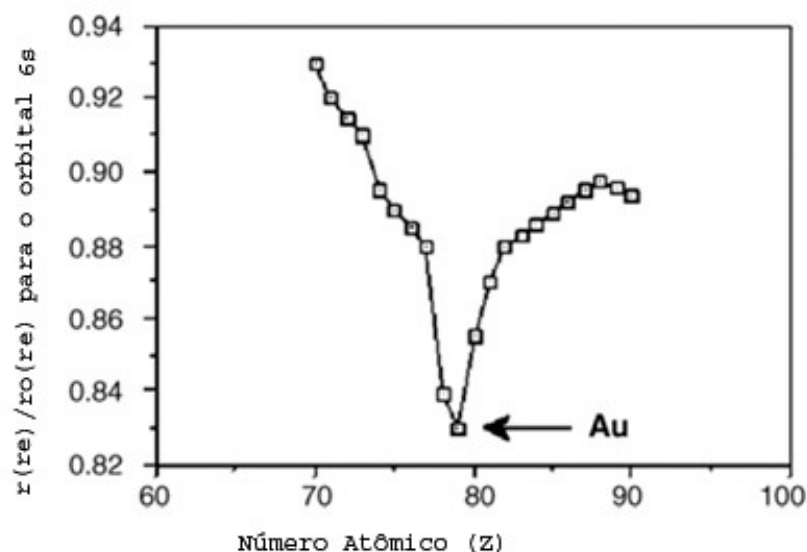
Hector de Santana Rodrigues

Relatório Final do PIBIC 2015/2016  
Orientadora: Prof.a Dra. Viviane Costa Felicíssimo

SÃO CRISTOVÃO – SE  
JULHO DE 2017

## 1. Introdução

O Ouro (Au) é um metal de transição do Grupo 11, com número atômico 79 e massa atômica 196,97 u.a, com configurações eletrônicas para os diferentes estados de oxidação Au (-I), Au (0) e Au (+I), de  $5d^{10}6s^2$ ,  $5d^{10}6s^1$  e  $5d^{10}6s^0$ , respectivamente [1]. É um elemento que estruturas eletrônicas fortemente dependente dos efeitos relativísticos, que é explicado pela máxima contração relativística do orbital 6s, conforme exposto na Figura 1. Algumas propriedades físicas e químicas deste átomo são atribuídas à estabilização do orbital 6s, que provoca valores de Energia de Ionização e Afinidade Eletrônica extremamente altos [1].



**Figura 1.** Contração relativística do orbital 6s [1].

Além disso, outras características do Au como sua cor, alta estabilidade química e térmica, suavidade mecânica e boa condutividade elétrica oferecem diversas aplicações, como por exemplo, em dispositivos eletrônicos, por apresentar resistência a corrosão e ser mecanicamente robusto [1]. Este metal também desempenha um papel importante da nanotecnologia, permitindo criar materiais com propriedades e aplicações novas.

Um tipo de nanopartícula que tem atraído grande interesse de pesquisadores possuem tamanho de caroço menor que 2 nm, são chamadas também de nanoclusters ultra pequenos ou apenas nanoclusters [3,4]. Clusters atômicos metálicos podem ser definidos formalmente como "compostos que contem um número finito de átomos metálicos que se mantêm conectados, unicamente, principalmente, ou pelo menos em grande parte, por ligações diretas entre os átomos de metal, mesmo que alguns átomos não-metálicos estejam intimamente associados com o cluster" [5]. São sistemas que apresentam propriedades óticas, eletrônicas, magnética e reatividade química diferentes das apresentadas pelo metal em bulk. Oferecendo, assim, uma enorme gama de aplicações em diversos campos, desde nano catalise a ciências biomédicas e a nanotecnologia

industrial em geral.[6-12]

É sabido que clusters com certos números atômicos especiais são muito mais abundantes que outros, quando gerados em experimentos de clusters comuns, esses números são chamados de "números mágicos". Normalmente, para estruturas cristalinas metálicas de corpo centrado, os números mágicos correspondem a conformações de maior simetria,  $I_h$ ,  $D_{5h}$ ,  $O_h$ , respectivamente icosaedros, decaedros ou cuboctaédricos [7]. O que determina a estabilidade dos nanoclusters de números mágicos ainda não está completamente claro, mas alguns trabalhos recentes tem jogado luz sobre o problema, principalmente no papel dos ligantes.[13]

Muito se tem estudado sobre a importância dos ligantes no controle do tamanho, estrutura e propriedades óticas dos clusters de ouro. Alguns desses clusters já são sintetizados com alto rendimento e pureza, como reportado por Jin e colaboradores [13]. O  $Au_{25}$ , por exemplo, apresentam estruturas sintetizadas e caracterizadas com mais de 5 ligantes diferentes [14-18].

O  $Au_{13}$ , entretanto, apresenta estruturas sintetizadas e caracterizadas com ligantes mistos, sendo ele os ligantes fosfinados e clorados com simetria  $I_h$ ,  $[Au_{13}(Ph_3)_nCl_m]^q$ , sendo  $n$  a quantidade de ligantes fosfinados que geralmente são 10,  $m$  correspondendo a número de íons clorados coordenados ao átomo de ouro, que na maior parte destes tipos de clusters são 2, e o  $q$  se referindo a sua carga. Entretanto, diversos estudos teóricos computacionais vem sendo feitos no decorrer das ultimas duas décadas para tentar encontrar outros ligantes, e talvez outras estruturas, que também sejam estáveis e sintetizáveis, os principais ligantes utilizados nestes trabalhos computacionais são os tiolados, apesar de outros tipos de ligantes como os fosfinados, selenolados e mistos consistir em bons estabilizantes destes nanoclusters metálicos.

O Enxofre, por ser uma base mole, tal qual o ouro, apresenta características químicas muito propicias como ligante, por isto os principais ligantes utilizados na síntese de clusters de ouro com alto rendimento e de forma sistemática são ligantes com este elemento.

Este trabalho buscou analisar, as propriedades geométricas e energéticas do  $Au_{13}$  quando adicionado de alguns ligantes tiolados, com, diferentes funções, sendo estes escolhidos de acordo com o que já apresentou resultado experimental com cluster  $n > 13$ . Complementarmente calculou-se as propriedades de um ligante selenolando, para comparações, já que este apresente estrutura eletrônica similar ao enxofre

## 2. Metodologia

Os primeiros estágios deste estudo teórico refere-se à otimização das geometrias e a determinação eletrônica do estado fundamental dos nanocluster combinado com diferentes ligantes, primeiramente tiolados, selenolados e aminados, em seguida clorados, fosfinados e cianos. Para isto, a escolha do funcional de densidade é um fator importante quando se trata de metais de transição. O funcional híbrido utilizado foi o B3LYP. Esse funcional contém os funcionais de troca-correlação juntamente com a parte de troca de Hartree-Fock. Além do funcional, o Pseudo-Potencial Efetivos (ECP) relativísticos constitui outro ponto importante para a reprodução do ambiente eletrônico dos metais de transição, o ECP relativísticos do tipo LANL2DZ com o respectivo conjunto de base atômica, desenvolvido por Hay e Wadt [19,20], foi o escolhido para este trabalho. Este ECP mostra uma boa confiabilidade dos resultados obtidos numa faixa ampla de problemas investigados [21-23]. Enquanto os átomos de ouro e de selênio bem serão tratados com pseudo-potenciais do tipo LANL2DZ, as funções de base atômicas padrão 6-311G++(d,p) foram usadas para representar o ambiente eletrônico dos átomos que compõem os ligantes que se coordenaram aos clusters.

O programa computacional para construção e visualização das estruturas dos clusters foi o Molden [24] e para os cálculos foi utilizado neste trabalho o ORCA [19,20] no qual foram implementado todos os métodos modernos de cálculo de estrutura eletrônica, entre eles, o DFT e o TDDFT os quais empregam diferentes ECPs para o sistema em estudo e uma flexível combinação do conjunto de funções de bases atômicas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Análise Estrutural

Primeiramente será discutido os resultados referentes aos parâmetros geométricos dos clusters de Au<sub>13</sub> com simetria O<sub>h</sub> com diferentes ligantes. Este Au<sub>13</sub>, Figura 2, foi otimizado usando o pseudo-potencial relativístico LANL2DZ, e os valores estruturais e energéticos obtidos estão apresentados na Tabela 1. Estes valores vão ser utilizados para comparação do cluster ao ser adicionado ligantes e os valores da energia serão utilizados para o calculo da energia teórica final de formação dos mesmos.

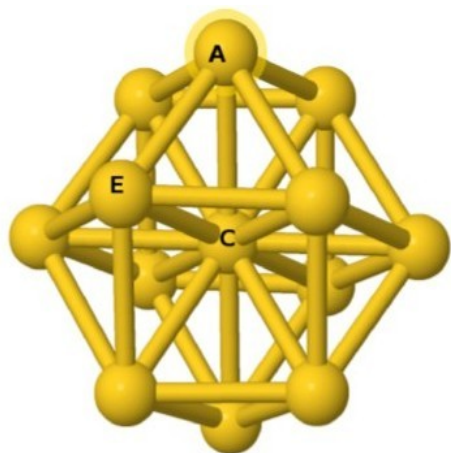


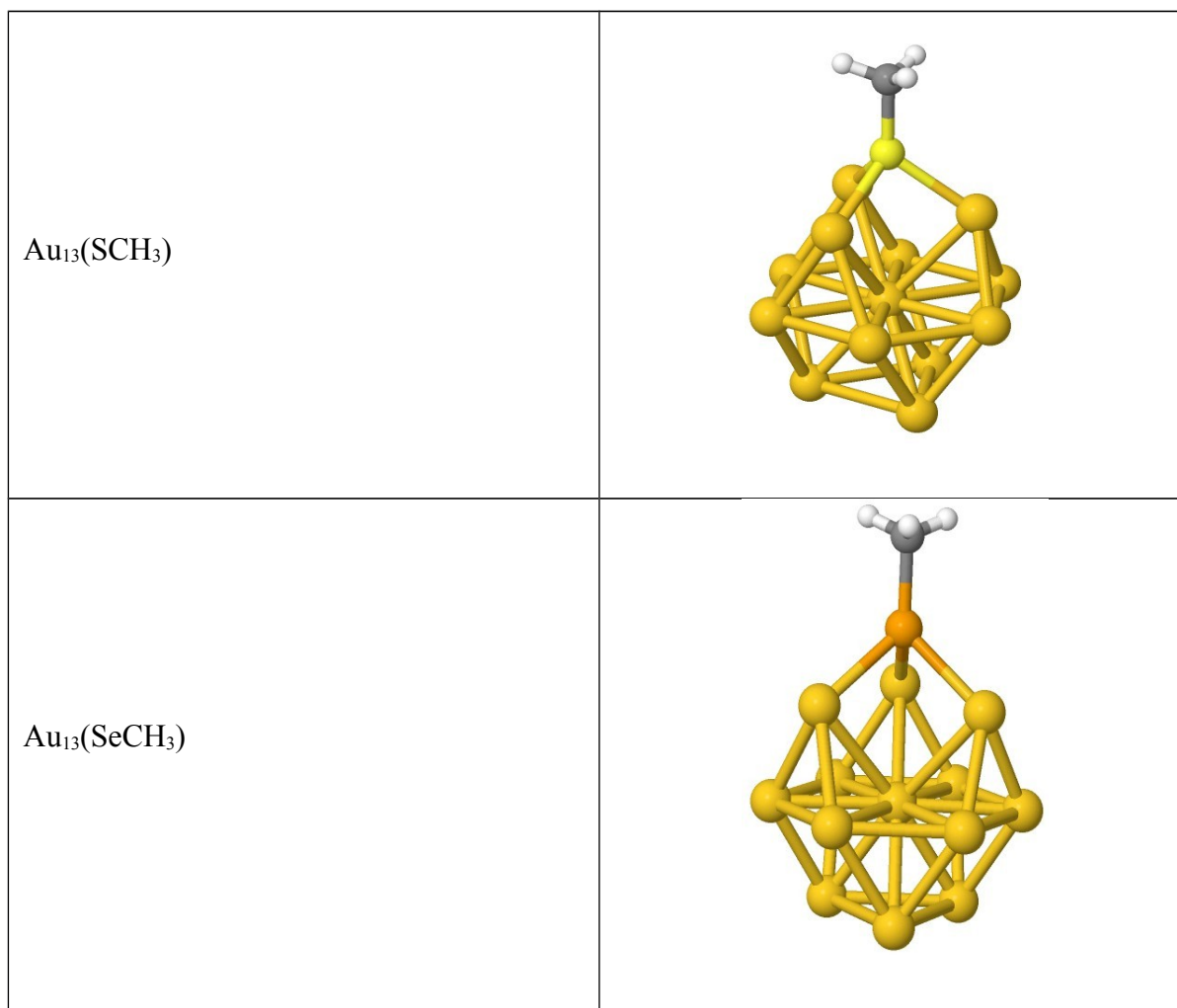
Figura 2: Estrutura de partida do Cluster Au<sub>13</sub>

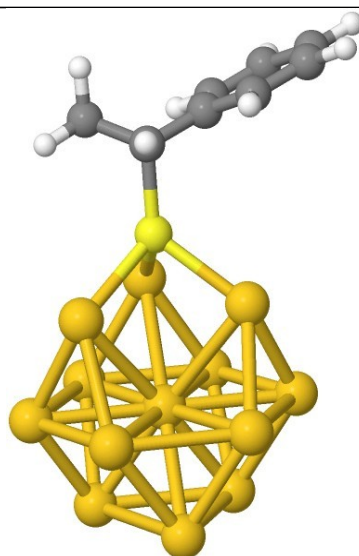
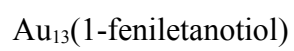
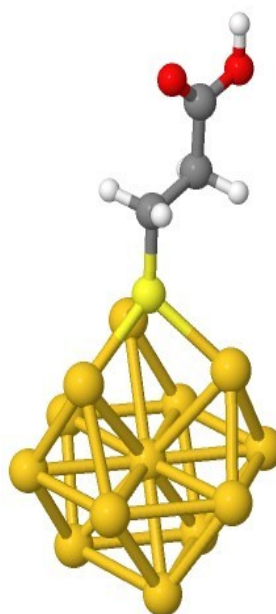
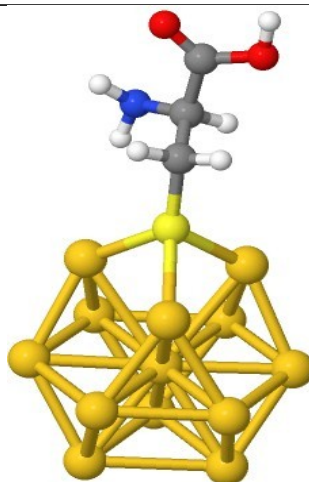
Tabela 1. Parâmetros geométricos do core Au<sub>13</sub>

Parâmetros Geométricos	Valores (Distância em Angstrom e Ângulo e Diedro em Graus)
Au <sub>A</sub> -Au <sub>C</sub>	2,9297 Å
Au <sub>A</sub> -Au <sub>E</sub>	2,87192 Å
(111) Au-Au-Au	60,367°
diedro Au-Au-Au-Au	72,212°

Os ligantes foram adicionados na face (111) do *core* octaédrico, pelo ouro ser o único elemento que a sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada mesmo em condições de ultra vácuo. [25] Também por (111) ser o lado que é similar ao estrutura mais estável do Au<sub>13</sub>, o icosaedro, é preferível que o ligante seja adicionado a ele. [falta referencia].

Foram selecionados seis ligantes para primeira parte deste estudo, o metanotiol (CH<sub>3</sub>SH), o metanoselenol (CH<sub>3</sub>SeH), duas estruturas isômeras do feniletanotiol (SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph), Ácido 3-mercaptopropiônico e o aminoácido cisteína (SC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), todos eles diretamente coordenado na face (111) conforme descritos anteriormente e apresentados na Figura 3.





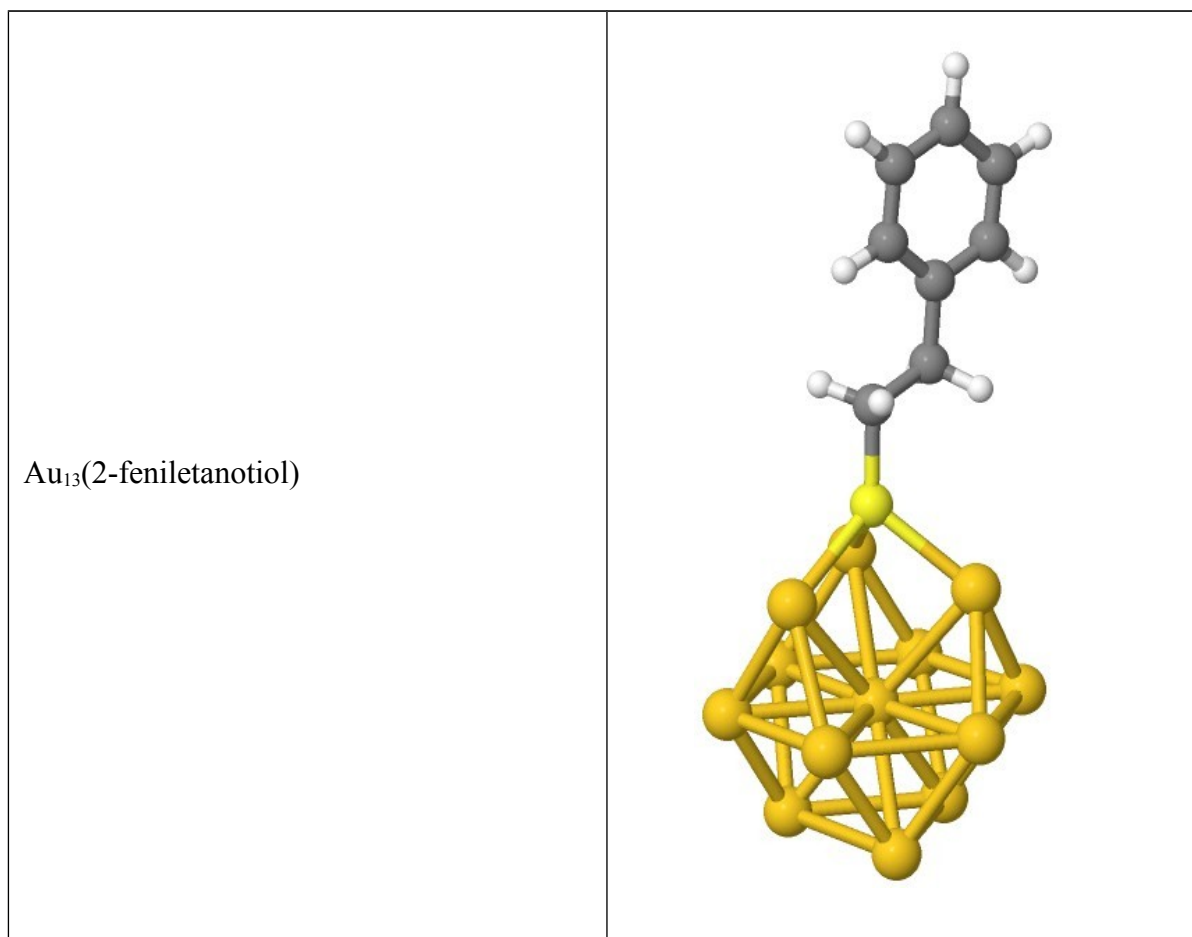


Figura 3. Nanoclusters  $\text{Au}_{13}(\text{XR})$ , sendo  $\text{X}=\text{S}$  ou  $\text{Se}$  e  $\text{R}$  diferentes ligantes.

O metanotiol foi escolhido por ser o tiolado mais simples e já existir dados teóricos para sua estrutura otimizada com o  $\text{Au}_{13}$  [colocar referencias], o que possibilita considerá-lo como ligante de controle. O matanoselenol é o selenol mais simples e além de já haver dados na literatura, a escolha desta estrutura permite uma melhor comparação com o metanotiol.

A escolha do feniletanotiol, similarmente as outras estruturas, também já otimizado previamente, permite uma análise da influência da isomeria na estrutura geométrica do cluster e futuramente nos espectros de fluorescência.

A cisteína foi escolhida por ser um aminoácido tiolado o que permite analisar o efeito indutivo de uma estrutura fortemente doadora de elétrons,  $\text{NH}_2$ , na estrutura do ligante, quando comparado com o Ácido 3-mercaptopropiônico. A capacidade de ácidos orgânicos estabilizarem cluster de Au já foi demonstrado em trabalhos teóricos e experimentais.

Para comparar as estruturas, foram selecionados 9 parâmetros geométricos: a distancia entre o átomo de ouro externo e o átomo de ouro central ( $\text{Aua-Auc}$ ), a distancia entre dois átomos de ouro externos ( $\text{Aua-Aue}$ ), a distancia entre o átomo de ouro externo e o átomo do ligante ( $\text{Au-L}$ ), a distancia entre o átomo do ligante e o carbono, a distancia entre o carbono mais próximo do ouro e



um de seus hidrogênios, o ângulo entre os ouro da face (111), o ângulo entre o dois átomos de ouro da face (111) e o ligante, o ângulo diedro entre os 3 átomos da face (111) e o ligante e o ângulo diedro entre os 3 átomos da face (111) e o ouro central. Estes dados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Comparação entre Dados Estruturais

Ligantes	Parâmetros Geométricos									
	Au <sub>A</sub> -Au <sub>C</sub>	Au <sub>A</sub> -Au <sub>E</sub>	Au-L	L-C	C-H	Au-Au-Au	Au-L-Au	Au-Au-Au-L	Au-Au-Au-Au	Energia
SCH <sub>3</sub>	3,11469	3,56013	2,51153	1,84545	1,08898	59,899	90,258	-54,642	66,394	-2198,7004
SeCH <sub>3</sub>	3,14146	3,72890	2,66737	2,01394	1,08730	59,851	88,778	-55,681	64,869	-1809,7556
2-feniletanotiol	3,14026	3,57455	2,51580	1,85590	1,09097	60,452	90,799	-53,900	66,449	-2468,9553
l-cisteína	3,12400	3,56597	2,53100	1,85378	1,09201	59,931	90,274	-55,143	60,539	-2481,8805
feniletanotiol	3,09959	3,56134	2,50287	1,90911	1,09111	60,457	90,627	-54,455	66,240	-2468,9591
Ácido 3-mercaptopropriônico	3,12857	3,56552	2,52561	1,85322	1,08990	59,992	90,235	-54,773	66,513	-2468,5464

\*L = S, Se e P.

\*Distância medida em Angstrom, ângulo medido em graus e a energia em Hartree.

Utilizando esses dados podemos compará-los com os valores iniciais da estrutura do core Au<sub>13</sub>. A tabela 3 apresenta as distorções ocorridas na distância do Au<sub>A</sub>-Au<sub>C</sub>, do Au<sub>A</sub>-Au<sub>E</sub>, do ângulo da face (111) e o diedro Au-Au-Au-Au.

**Tabela 3.** Distorções do Core Au<sub>13</sub> para cada ligante, em porcentagens positivas e negativas

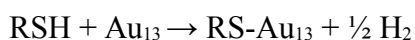
Ligante	Au <sub>A</sub> -Au <sub>C</sub>	Au <sub>A</sub> -Au <sub>E</sub>	Ângulo (111)	Diedro Au x4
<b>SCH<sub>3</sub></b>	+6.44%	+23.96%	-0.78%	-8.06%
<b>SeCH<sub>3</sub></b>	+7.23%	+29.84%	-0.86%	-10.17%
2-feniletanotiol	+7.19%	+24.46%	+0.14%	-7.98%
feniletanotiol	+5.80%	+24.00%	-0.72%	-8.27%
Ácido 3-mercaptopropiônico	+6.79%	+24.15%	-0.62%	-7.89%
L-Cisteína	+6.63%	+24.16%	-0.72%	-8.31%

É válido ressaltar que com exceção do SeCH<sub>3</sub>, o único ligante selenolado, os outros valores não apresentam um desvio médio padrão considerável, indicando que a variação do tamanho dos ligantes, ou de suas características hidrofílicas ou hidrofóbicas, não influenciam de forma considerável na distorção do core do cluster.

A diferença na distorção causada pelo ligante selenolado era esperada, já que este apresenta um tamanho maior que o enxofre, ocasionando, principalmente, maiores distorções na face (111) a qual ele está ligado.

### 3.2. Resultados energéticos

Para realizar uma comparação energética, é necessário considerar as energias separadas dos ligantes e do core Au<sub>13</sub> Oh. Para este calculo, foi utilizada a mesma base que foi utilizada no conjunto Au<sub>13</sub>-L, 6.311G dp++. O calculo foi realizado semelhantemente como Pedrinho[referencia], considerando a reação como a Reação1 e utilizando a Equação 1, e o valor da energia do H<sub>2</sub> também foi obtido de forma teórica com a mesma base dos ligantes. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4 em Hartree.



**(Reação 1)**

$$\Delta E = (E[\text{RS-Au}_{13}] + E[\frac{1}{2} \text{H}_2]) - (E[\text{RSH}] + E[\text{Au}_{13}])$$

**(Equação 1)**

**Tabela 4.** Energias teóricas finais de Formação, na base 6-311++G(*d,p*), com LANL2DZ, em Hartree.

	Au <sub>13</sub>	HSCH <sub>3</sub>	2-Feniletano	1-Feniletanotiol	Ácido 3-mercaptopropriônico	L-cisteína	H <sub>2</sub>
Energia	-1760.5904	-438.6459	-708.8991	-708.9007	-666.4907	-721.8276	-1.1728

Com esses dados da energia, da Tabela 4, e a Equação 1, calcula-se o delta E para a reação de adição de cada ligante ao core de Au<sub>13</sub>. Estes valores estão apresentados na Tabela 5, em Kcal mol<sup>-1</sup>

**Tabela 5.** Comparação entre as energias teóricas de formação

Ligante	DeltaE (Kcal mol <sup>-1</sup> )
SCH <sub>3</sub>	-31.6892
SeCH <sub>3</sub>	-37.4623
2-Feniletanotiol	-33.3835
1-Feniletanotiol	-31.7519
Acido 3-mercaptopropriônico	-32.4422
L-Cisteína	-30.6852

É possível notar que o  $\text{SeCH}_3$  é o ligante com melhor energia, o que é explicado pela maior tamanho do Se, que se assemelha ao tamanho do Au, e a sua maior eletronegatividade. A diferença entre os ligantes tiolados é mínima, se destacando apenas a cisteína, com valores acima dos demais.

### 3.3. Resultados óticos

As análises óticas dos cluster substituídos foram analisada em pares, pelos motivos citados no tópico 3.1. Sabendo que a frequência da luz visível é de  $14285\text{cm}^{-1}$  (vermelho) à  $25000\text{cm}^{-1}$  (violeta), a primeira coisa a ser ressaltada nos espectros apresentados nas Figuras 4 e 5 é o fato de apenas parte da absorção e da emissão ocorreu neste intervalo, sendo que o pontos de maior intensidade em todos se encontra na região do ultravioleta.

Os gráficos de absorção e fluorescência do  $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$  e do  $\text{Au}_{13}\text{SeCH}_3$  estão apresentados na Figura 4. Observa-se que entre a absorção e a fluorescência, ocorre neste um deslocamento, esperado, para uma menor frequência, entretanto a estrutura do espectro permanece muito similar. Um detalhe é o sumiço da faixa entre  $10000\text{cm}^{-1}$  e  $15000\text{cm}^{-1}$ , sendo a faixa mais energética do espectro de absorção, pode-se supor que esta energia foi dissipada na forma de energia vibracional.

Comparando os espectro entre as estruturas, nota-se que na estrutura com ligante tiolado, mesmo possuindo estrutura e frequência muito similar a do selenolado, ha uma maior diferenciação nos picos. O que pode indicar que o selênio, mesmo sendo maior e modificando mais a estrutura do cluster que o enxofre, não modificou a principal transferência eletrônica, HOMO-LUMO, porém alterou transferências secundarias.

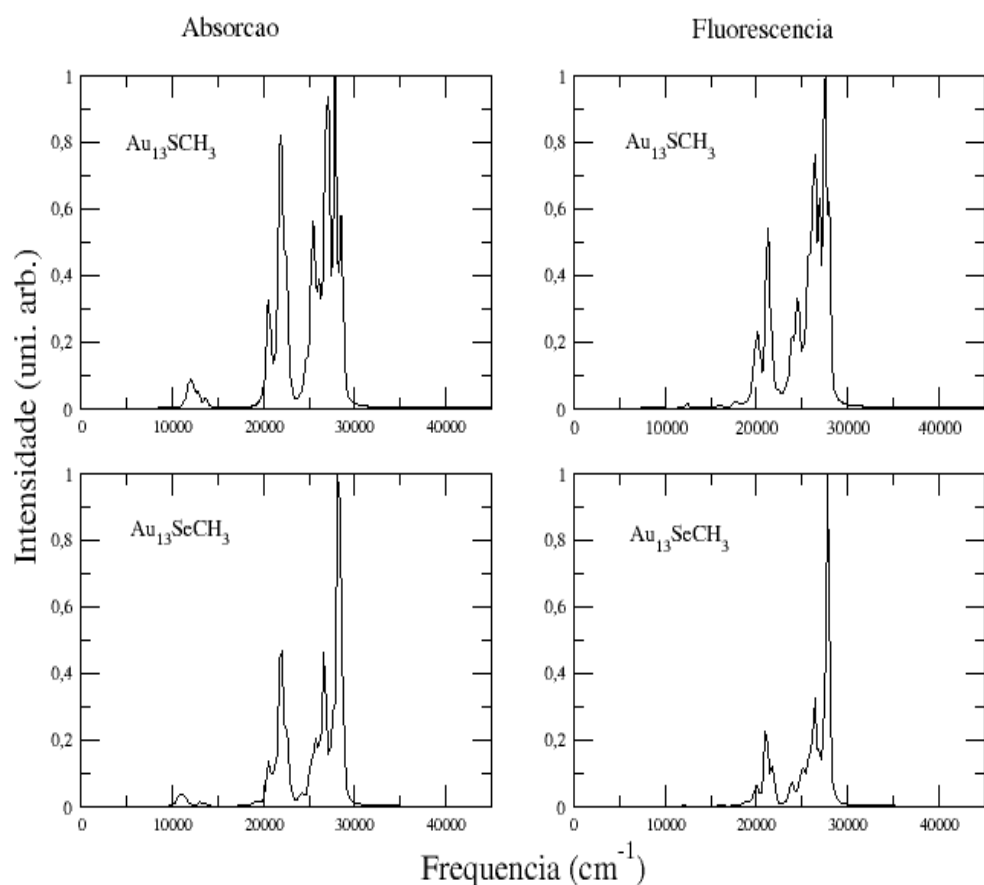


Figura 4: Espectros de Absorção e Fluorescência do  $\text{Au}_{13}\text{SCH}_3$  e  $\text{Au}_{13}\text{SeCH}_3$

A Figura 5 apresenta os espectros do cluster ligado ao 1-Feniletanotiol e ao 2-Feniletanotiol. Observa-se que, assim como nos espectros do metiltiol e do metilselenol, o desaparecimento da faixa mais energética entre  $10000\text{cm}^{-1}$  e  $15000\text{cm}^{-1}$  entre a absorção e a fluorescência. Comparando o espectros entre os isômeros, nota-se três picos de grande intensidade no 1-feniletanotiol onde no 2-feniletanotiol existe apenas um pico de grande intensidade. Supõe-se que uma maior proximidade do cluster com o anel benzênico possa ter favorecido essas transferências eletrônicas mais energéticas no  $\text{Au}_{13}$ 1-feniletanotiol.

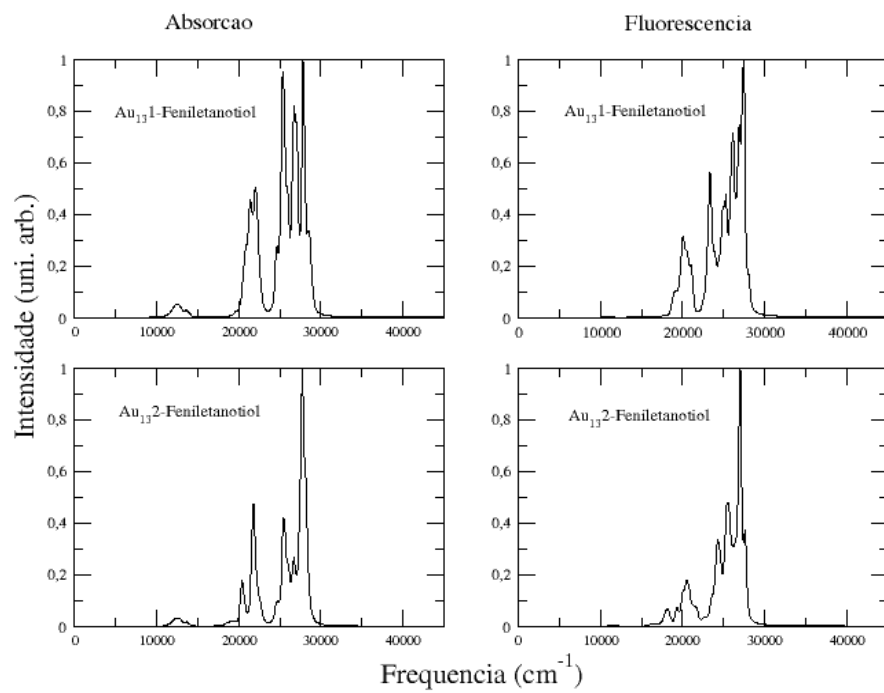


Figura 5: Espectros de Absorção e Fluorescência do Au<sub>13</sub> 1-Feniletanotiol e Au<sub>13</sub> 2-Feniltetanotiol

#### **4. Conclusão**

Não foi observado uma variação na influência dos ligantes na distorção estrutural do cluster de  $\text{Au}_{13}$ , com exceção do ligante selenolado devido ao seu tamanho. A variação nas propriedades óticas foi considerável, porem nenhum dos ligantes estudados modificou a principal faixa de absorção e emissão. Mais estudos se fazem necessários, modificando não só os ligantes mas também componentes estruturais do cluster, para confirmar se essas características se mantêm constantes.

## 5. Referências Bibliográficas

- [1] LAGUNA, A. Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications. *Wiley Online Library*, 2008
- [2] FERREIRA, H.S.; RANGE, M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais E Potencial De Aplicação Em Catálise. *Química Nova*, 2009, 32, 1860-1870
- [2] Gold. *Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Ed.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, 1999, p. 894. //conferir referencia
- [3] R. Jin, *Nanoscale*, 2, 343–362, 2010.
- [4] J. Jung, S. Kang, Y. Han, *Nanoscale*, 4, 4206–4210, 2012.
- [5] Iwasa, T.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 45.
- [6] Palpant, B.; Prevel, B.; Lerme, J.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Treilleux, M.; Perez, A.; Vialle, J. L.; Broyer, M. *Phys. Rev. B* 1998, 57, 1963.
- [7] Hakkinen, H.; Walter, M.; Gronbeck, H. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 9927.
- [8] Iwasa, T.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 45.
- [9] Stener, M.; Nardelli, A.; De Francesco, R.; Fronzoni, G. *J. Phys. Chem.* 2007, 111, 11862.
- [10] Haruta, M. *Catal. Today* 1997, 36, 153. (6) Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* 1998, 281, 1647.
- [11] Meyer, R.; Lemire, C.; Shaikhutdinov, Sh. K.; Freund, H.-J. *Gold Bull.* 2004, 37, 72.
- [12] M. Zhu, C. M. Aikens, M. P. Hendrich, R. Gupta, H. Qian, G. C. Schatz and R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 2490.
- [13] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 10346-10413.
- [14] Negishi, Y.; Nobusada, K.; Tsukuda, T. Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals.
- [15] Yuan, X.; Zhang, B.; Luo, Z.; Yao, Q.; Leong, D. T.; Yan, N.; Xie, J. Balancing the Rate of Cluster Growth and Etching for Gram Scale Synthesis of Thiolate-Protected Au<sub>25</sub> Nanoclusters with Atomic Precision. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 4623–4627.
- [16] Shichibu, Y.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; Teranishi, T. Large- Scale Synthesis of Thiolated Au<sub>25</sub> Clusters Via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au<sub>11</sub> Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 13464–13465.
- [17] Wu, Z.; Gayathri, C.; Gil, R. R.; Jin, R. Probing the Structure and Charge State of Glutathione-Capped Au<sub>25</sub>(SG)<sub>18</sub> Clusters by NMR and Mass Spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 6535–6542
- [18] Heaven, M. W.; Dass, A.; White, P. S.; Holt, K. M.; Murray, R.W. Crystal Structure of the Gold Nanoparticle [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>]- [Au<sub>25</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph]<sub>18</sub>.
- [19] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270-283.
- [20] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 299-310.
- [21] Pakiari, A. H.; Jamshidi, Z. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 4391-4396.
- [22] Xie, H.-J.; Q.-F. Lei; Fang, W.-J. *J. Mol. Model.* 2012, 18, 645-652.
- [23] Perera, N. V.; Isley, W.; Maran, F.; Gascón, J. A. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 16043-16050.
- [24] G. Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, 14 (2000) 123-134
- [25] Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, S. K., & Freund, H.-J. (2004). Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bull.*, 37(1–2), 72–124.

